

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130951

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/02  
C08K 3/34

(21)Application number : 09-299997

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASATAKE  
KUBOTA TOMOKO

## (54) POLYESTER COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyester composite material which can give moldings excellent in heat resistance and impact resistance and has a specified or larger alkali metal content in an inorganic ash by including a thermoplastic polyester and a layered silicate.

**SOLUTION:** There is provided with a polyester composite material comprising a thermoplastic polyester selected among polyethylene terephthalate,  $X_{0.3-1.0}Y_{1.5-3.0}(Z_{3.5-4.5}O_{10})Q_{1.5-3.0}$  polybutylene terephthalate, etc., and a layered silicate and giving an inorganic ash having an alkali metal content of 2 wt.% or below. The layered silicate is selected among naturally occurring products such as montmorillonite and vermiculite and swellable micaceous ores such as sodium form fluorotetrasilicate mica and lithium form hectorite. The low-alkali layered silicate can be obtained by dispersing a layered silicate represented by the formula in a solvent, ion-exchanging interlaminar ions with organic actions at arbitrary pressure at 60° C or above, separating the product by filtration and drying the product. In the formula, X is an interlaminar alkali metal ion or the like; Y is an octahedral-configuration ion; Z is a tetrahedral-configuration ion; and Q is OH- or F-.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 3 0 9 5 1

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 5 月 1 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 67/02			C08L 67/02	
C08K 3/34			C08K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L ( 全 1 0 頁 )

(21) 出願番号	特願平 9 - 2 9 9 9 9 7	(71) 出願人	0 0 0 0 0 4 5 0 3 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地
(22) 出願日	平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 0 月 3 1 日	(72) 発明者	吉川 昌毅 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ 株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	久保田 智子 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ 株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性に優れた成形品とすることができるポリエステル複合材料とその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル複合材料であって、該ポリエステル複合材料の無機灰分中に含有されるアルカリ金属が 2 重量 % 以下であるポリエステル複合材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル複合材料であって、該ポリエステル複合材料の無機灰分中に含有されるアルカリ金属が 2 重量%以下であることを特徴とするポリエステル複合材料。

【請求項 2】 層状珪酸塩が、膨潤性フッ素塩母系鉱物である請求項 1 記載のポリエステル複合材料。

【請求項 3】 無機灰分中のアルカリ金属が 2 重量%以下である層状珪酸塩の存在下で、熱可塑性ポリエステルを形成可能なモノマーを重合することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリエステル複合材料の製造方法。

【請求項 4】 無機灰分中のアルカリ金属が 2 重量%以下である層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルとを溶融混練することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリエステル複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性に優れた成形品とすることができるポリエステル複合材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステルは、優れた耐熱性や加工性などを有しているため、成形品、フィルム、繊維など様々な用途に用いられている。また、これらポリエステルをガラス繊維や炭素繊維などの繊維状強化材やタルクなどの無機質で強化した樹脂組成物も広く知られている。しかし、十分な機械的特性や耐熱性をもたせるには前記した無機質を多量に添加する必要があり、そのため比重が増加したり、加工性が低下するという問題があった。

【 0 0 0 3 】前記問題点を解消するものとして、近年、層状珪酸塩を分子レベルで樹脂中に分散させ、少ない強化材量で耐熱性や機械的特性を向上させた複合材料が種々提案されている。例えばポリアミド複合材料については、特開昭 62 - 74957 号公報に、ポリアミド中に層状粘土鉱物が均一に分散された強度、剛性、耐熱性に優れた複合材料とその製造方法が開示され、少量の層状粘土鉱物の添加で、機械的特性や耐熱性が大きく向上すると同時に靱性の低下の少ない複合材料が得られている。この複合材料は層状粘土鉱物を膨潤化剤で前処理したのち、ポリアミドを形成するモノマーを混合し、次いで前記モノマーを重合させて製造するものであるが、この方法をポリエステルに適用しても、ポリアミドの場合のように層状粘土鉱物が均一に分散された複合体は得られない。そこで、特開平 3 - 62846 号公報においては、相溶化剤の添加により、前記した層状粘土鉱物の分散性を改良する試みがなされているが十分でなく、機械的特性や耐熱性の向上が小さく、靱性の低下が大きい成形品しか得ら

れない。

【 0 0 0 4 】また、特開平 7 - 166036 号公報には、陽イオン交換容量が 30 ミリ当量/100g 以上の層状珪酸塩をホストとし、4 級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機化合物として 0.5~10 重量%含有する芳香族ポリエステル組成物が提案されている。しかし、この公報に記載のポリエステル組成物において用いられている有機処理された層状珪酸塩は、層状珪酸塩と 4 級アンモニウム塩とを室温下で反応させることにより得られたものであって、層状珪酸塩の層間の無機金属イオンが 4 級アンモニウムイオンで十分に交換されているものでなく、機械的特性や耐熱性が十分といえるものではなかった。

【 0 0 0 5 】そこで本発明者らは、層状珪酸塩の有機処理について検討した結果、無機灰分中のアルカリ金属が 2 重量%以下である層状珪酸塩を強化材として用いると、機械的特性や耐熱性に優れたポリエステル複合材料が得られることを突き止めた。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性に優れた成形品とすることができるポリエステル複合材料とその製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決する手段】本発明は、上記課題を解決するもので、その要旨は次の通りである。

(1) 熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル複合材料であって、該ポリエステル複合材料の無機灰分中に含有されるアルカリ金属が 2 重量%以下であることを特徴とするポリエステル複合材料。

(2) 無機灰分中のアルカリ金属が 2 重量%以下である層状珪酸塩の存在下で、熱可塑性ポリエステルを形成可能なモノマーを重合することを特徴とする上記 (1) 記載のポリエステル複合材料の製造方法。

(3) 無機灰分中のアルカリ金属が 2 重量%以下である層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルとを溶融混練することを特徴とする上記 (1) 記載のポリエステル複合材料の製造方法。

【 0 0 0 8 】

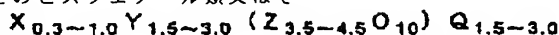
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル複合材料は、熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩とを含有し、無機灰分中に含有されるアルカリ金属が 2 重量%以下であることが必要であり、1.5 重量%以下であることが好ましい。このアルカリ金属が 2 重量%を超えると、機械的特性や耐熱性に優れた成形品とすることのできるポリエステル複合材料が得られない。

【 0 0 0 9 】本発明に用いる熱可塑性ポリエステルとしては、主鎖にエステル結合を有する熱可塑性ポリエステルなら特に制限はなく、結晶性ポリエステルであっても

非晶性ポリエステルであってもよい。具体的には、ジカルボン酸又はそのエステル誘導体からなるジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合体、ヒドロキシカルボン酸の重縮合体、環状ラクトン化合物の開環重合体などが挙げられる。

【0010】ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、4,4'-10  
ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサ20  
ンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

【0011】ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール類又はそ30



①

〔式中、Xは層間のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを表し、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ からなる群より選ばれた少なくとも1種のイオンである。Yは8面体位置のイオンであり、 $Li^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ からなる群より選ばれた少なくとも1種のイオンである。Zは4面体位置のイオンであり、 $Si^{4+}$ またはその一部を $Ge^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $B^{3+}$ からなる群より選ばれた少なくとも1種のイオンで置換したものである。Qは $OH^-$ 、 $F^-$ から選ばれた少なくとも1種のイオンである。〕

【0016】上記式①の層状珪酸塩の具体的な例としては、天然品としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、ヘクトライト、ステブンスナイトなどのスメクタイト族に含まれる鉱物や、バーミキュライトなどが挙げられる。また、合成品としては、ナトリウム型フッ素雲母系珪酸塩、ナトリウム型テニオライト、リチウム型ヘクトライト、リチウム型テニオライト、ナトリウム型ヘクトライトな50

これらのエチレンオキサイド付加体、ハイドロキノン、レゾルシノールなどの芳香族ジオールなどが挙げられる。

【0012】ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸が挙げられ、ラクトン化合物としては、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0013】熱可塑性ポリエステルの具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリ(p-ヒドロキシ安息香酸/エチレンテレフタレート)などが挙げられ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0014】本発明で用いる無機灰分中のアルカリ金属が2重量%以下である層状珪酸塩(以下「低アルカリ層状珪酸塩」という)は、下記構造式①で示される層状珪酸塩と有機カチオンとを60℃以上でイオン交換反応させて得られるものであり、無機灰分中に含有されるアルカリ金属が2重量%以下であることが必要である。このアルカリ金属が2重量%を超えると、機械的特性や耐熱性に優れた成形品とすることのできるポリエステル複合材料が得られない。また、構造式①で示される層状珪酸塩は、天然品であっても合成品であってもよい。

【0015】

【化1】

どの膨潤性雲母系鉱物に分類されるものが挙げられるが、膨潤性フッ素雲母系鉱物が好ましい。

【0017】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400～1500℃の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系粘土鉱物を結晶成長させる、いわゆる溶融法がある。

【0018】また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある(特開平2-149415号公報)。この方法では、タルクに珪フッ化物アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で700～1200℃で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる。具体的には、得られた膨潤性フッ素雲母系鉱物について広角X線回折測定を行い、膨潤性フッ素雲母系鉱物の厚み方向に起因するピークが、アルカリ金属イオンの挿入に伴い12～13Åを示

すようになることによって確認することができる。

【0019】この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化物の量は、混合物全体の10～35重量%の範囲が好ましく、この範囲をはずれる場合は膨潤性フッ素塩母系鉱物の生成率が低下するので好ましくない。

【0020】上記の膨潤性フッ素塩母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリ又はフッ化アルカリのアルカリ金属がナトリウムあるいはリチウムであることが好ましい。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素塩母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。さらに、膨潤性フッ素塩母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素塩母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

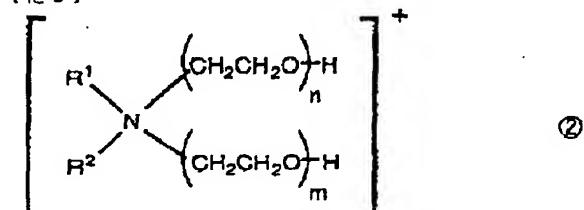
【0021】本発明における低アルカリ層状珪酸塩を製造する際には、上記式①で示される層状珪酸塩を溶媒中に分散させ、60℃以上の温度、任意の圧力で層間のイオンを有機カチオンでイオン交換処理した後、遠心分離し、沈殿物を乾燥・粉砕することが好ましい。この際、溶媒としては水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどが用いられる。また、イオン交換処理する際には、ホモジナイザーなどの高回転・高剪断が得られる攪拌装置を用いて処理するか、あるいはオートクレーブ中で処理することが好ましい。さらに、上記式①で示される層状珪酸塩は、陽イオン交換能（以下「CEC」という）を備えている必要があるが、有機カチオンを導入することができるものなら、この値は特に限定されるものではない。

【0022】上記の有機カチオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテト

ラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、トリテトラデシルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、トリドデシルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、トリデシルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウムなどの4級アンモニウムイオン、メチルピリジニウム、メチルキノリウムなどの複素芳香環を有するオニウムイオン、下記式②で示される4級アンモニウムイオン

【0023】

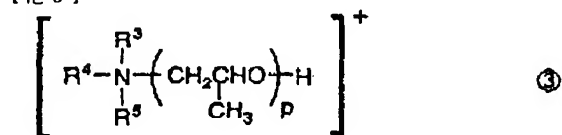
【化2】



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は炭素数18以下のアルキル基を表し、 $m$ 、 $n \geq 1$ なる整数である。また、 $2 \leq m+n < 60$ 、好ましくは $2 \leq m+n \leq 30$ であり、以下、(PEG)はポリエチレングリコール鎖を表す。〕、具体的には、メチルオクチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、メチルドデシルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、メチルオクタデシルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、ジブチルビス(PEG)アンモニウム、メチルエチルビス(PEG)アンモニウム、メチルドデシルビス(PEG)アンモニウム、メチルオクタデシルビス(PEG)アンモニウムなどの4級アンモニウムイオン、もしくは下記式③で示される4級アンモニウムイオン

【0024】

【化3】



〔式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は炭素数18以下のアルキル基を表し、 $p$ は、 $1 \leq p \leq 60$ 、好ましくは $1 \leq p \leq 45$ である整数、以下、(PPG)はポリプロピレングリコール鎖を表す。〕、具体的には、メチルジエチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、メチルジブチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、ジエチルオクチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、ジエチルドデシル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、ジエチルオクタデシル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム

ム、メチルジエチル(PPG)アンモニウム、メチルジブチル(PPG)アンモニウム、トリメチル(PPG)アンモニウム、ジエチルオクチル(PPG)アンモニウム、ジエチルドデシル(PPG)アンモニウム、ジエチルオクタデシル(PPG)アンモニウムなどの4級アンモニウムイオンが挙げられる。

【0025】またホスホニウムイオンとしては、テトラエチルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサドデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルジオクチルホスホニウム、トリフェニルオクタデシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムなどのホスホニウムイオンが挙げられる。

【0026】上記した有機カチオンのうち、好ましいアンモニウムイオンとしては、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、メチルオクチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、メチルドデシルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、メチルオクタデシルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、ジメチルビス(PEG)アンモニウム、メチルエチルビス(PEG)アンモニウム、メチルドデシルビス(PEG)アンモニウム、メチルオクタデシルビス(PEG)アンモニウム、メチルジエチル(2-メチルプロピル)アンモニウム、メチルジエチル(PPG)アンモニウム、メチルジブチル(PPG)アンモニウム、トリメチル(PPG)アンモニウム、ジエチルオクチル(PPG)アンモニウム、ジエチルドデシル(PPG)アンモニウム、ジエチルオクタデシル(PPG)アンモニウムなどの4級アンモニウムイオンがあり、また好ましいホスホニウムイオンとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニ

ルホスホニウムなどのホスホニウムイオンがある。

【0027】次に、本発明のポリエステル複合材料の製造方法について説明する。本発明のポリエステル複合材料の製造方法としては、(i)低アルカリ屑状珪酸塩の存在下で、熱可塑性ポリエステルを形成可能なモノマーを重合する方法や、(ii)低アルカリ屑状珪酸塩と熱可塑性ポリエステル樹脂とを溶融混練する方法などが好適に採用される。また前者の方法では、重合工程のいずれの段階で低アルカリ屑状珪酸塩を添加してもよい。

【0028】さらに上記2種類の製造方法のうちでは、(i)の方法が特に好ましく、この方法で製造されたポリエステル複合材料においては、低アルカリ屑状珪酸塩の各珪酸塩屑は樹脂マトリックス中に極めて均一に分散されている。ここでいう極めて均一に分散された状態とは、X線回折で測定した珪酸塩屑の屑間距離が20Å以上であって、各珪酸塩屑の一枚一枚が、もしくは平均的な重なりが5層以下の多層物が、平行に又はランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が、塊を形成することなく分散している状態をいう。具体的には、ポリエステル複合材料の透過型電子顕微鏡写真の解析から確認することができる。

【0029】本発明の複合材料には、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物やジリジン化合物などのポリエステルの耐加水分解性を向上せしめるような化合物が併用されていてもよい。

【0030】本発明の複合材料は、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、染料や顔料などの着色剤、核化剤及び難燃剤などの1種または2種以上をさらに含有することもできる。

【0031】さらに少量の他の樹脂を含有することもでき、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ナイロン6やナイロン66などのポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂などが挙げられ、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。また、軟質熱可塑性樹脂としてエチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエステルエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体などを含有させることもできる。

【0032】

【作用】本発明のポリエステル複合材料において、該ポリエステル複合材料の無機灰分中に含まれるアルカリ金属イオン量を本発明のように2重量%以下に調整することにより諸物性が向上する明確な理由は明らかでないが、有機カチオンによる屑間のイオン交換が進み、屑状

珪酸塩の層間の親油性が一段と進行して熱可塑性ポリエステルのような有機高分子鎖がこの層間に侵入しやすくなり、珪酸塩層の劈開が進行しやすくなって、結果的にアスペクト比（粒子の大きさ／厚み）が大きくなったフィラー（低アルカリ層状珪酸塩）が極めて均一に分散されるためと推定される。

#### 【 0 0 3 3 】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 〔各種測定法〕

##### (a) 固有粘度

樹脂ペレットをフェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタン等重量混合溶媒に溶解し、ウベローデ粘度計を用いて25℃にて測定した。各種の層状珪酸塩やタルクが含まれる樹脂ペレットの固有粘度を測定する場合には、濾過等により珪酸塩成分の分離操作は行わずに樹脂ペレットの見かけの固有粘度を測定し、この値をもって固有粘度とした。

##### (b) 無機灰分率

乾燥した試料（樹脂ペレット、各種の層状珪酸塩もしくはタルク）を磁性ルツボに精秤し、500℃に保った電気炉で15時間熱処理した後の残渣を無機灰分とした。無機灰分率は次式より求めた。

無機灰分率（重量％）＝〔（無機灰分重量）／（試料の重量）〕×100

##### (c) 無機灰分中のアルカリ金属量

次の方法で定量した各アルカリ金属量の総和を無機灰分中のアルカリ金属量とした。

（リチウム以外のアルカリ金属の定量）：(b)において得られた無機灰分を粉碎し、理学電機社製 System3370Eにより蛍光X線分析を行い、リチウム以外のアルカリ金属の定量を行い、重量％単位で表した。

（リチウムの定量）：(b)において得られた無機灰分を白金深皿にとり、濃硫酸とフッ化水素酸を加えて蒸発乾燥させた後冷却し、濃塩酸を加えて加熱溶解した後、日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP575-IIを用いてプラズマ発光分析法を行い、重量％単位で表した。

##### (d) 各種の層状珪酸塩もしくはタルクの層間距離

広角X線回折装置（理学電機社製、RAD-rB型）を用い、ポリエステル複合材料中の層状珪酸塩の（001）面の底面反射に由来する回折ピークより層間距離を求めた。回折ピークが認められない試料については、珪酸塩層が完全に劈開して分散していると見なした。

##### (e) 結晶化温度

パーキンエルマー社製示差走査熱量計 DSC-7を用い、樹脂ペレットのDSC測定を行うことにより求めた。すなわち、乾燥した試料7mgを窒素雰囲気下、室温から20℃／分で昇温し、280℃で5分保った後、20℃／分で降温したときの結晶化ピークの極大値を示す温度を結晶化温度とした。

##### (f) 結晶化ピーク鋭さ

(e)の測定を行った際の、結晶化ピーク鋭さを次のように定義し、結晶化速度の指標とした。この値が大きければ結晶化が速いと考えられる。

結晶化ピーク鋭さ（mW／℃）＝b／a

ここでa、bは次の値を表す（図1を参照）。

b：結晶化ピーク極大値のベースラインからの距離（単位mW）

a：ピーク幅であり、結晶化ピークの変曲点における2つの接線がベースラインの延長線と交わる2点の距離である。単位℃

##### (g) 試験片の曲げ強度及び曲げ弾性率

ASTM D-790 に基づいて測定した。

##### (h) 試験片のアイゾット衝撃強度

ASTM D-256 に基づいて、厚み 3.2mmの試験片に所定の深みのノッチをつけて測定した。

##### (i) 熱変形温度

ASTM D-648 に基づいて、荷重1.86MPa 及び0.45MPa で測定した。

#### 【 0 0 3 4 】〔参考例1〕低アルカリ層状珪酸塩Aの合成例

合成フッ素雲母（商品名ME-100、CEC：70ミリ当量／100g、コープケミカル社製）100gを攪拌器付き反応容器にとり、純水10リットルを加えスラリーを作成した。これにメチルドデシルビス（PEG）アンモニウム塩化物（㊟式でm+n=15に相当するもの）を層状珪酸塩のCECの2倍モル当量加え、ホモジナイザーを用いて80℃で2時間攪拌した。内容物を払い出して遠心分離し、50℃にて48時間熱風乾燥後、粉碎して低アルカリ層状珪酸塩Aを得た。この低アルカリ層状珪酸塩Aの無機灰分中のアルカリ金属含有率は1.1重量％であった。

#### 【 0 0 3 5 】〔参考例2〕低アルカリ層状珪酸塩Bの合成例

合成フッ素雲母（商品名ME-100、CEC：70ミリ当量／100g、コープケミカル社製）100gを容器にとり、純水10リットルを加えスラリーを作成した。これにメチルジエチル（PPG）アンモニウム塩化物（㊟式でp=25に相当するもの）を合成フッ素雲母のCECの2倍モル当量加え、20リットルオートクレーブ中に仕込み、温度 160℃、圧力 5kg/cm<sup>2</sup>に保ち2時間攪拌した。室温まで冷却後、内容物を払い出して遠心分離し、60℃にて48時間熱風乾燥後、粉碎して低アルカリ層状珪酸塩Bを得た。この低アルカリ層状珪酸塩Bの無機灰分中のアルカリ金属含有率は0.9重量％であった。

#### 【 0 0 3 6 】〔参考例3～12〕低アルカリ層状珪酸塩C～J及び高アルカリ層状珪酸塩K～Lの合成例

表1に示す条件で各種の層状珪酸塩C～Lを得た。80℃又はそれ以下の温度で処理する場合には参考例1と同様の操作で、また、160℃で処理する場合には参考例2と同様の操作を行った。

【 0 0 3 7 】 参考例 1 ～ 12 における処理条件及び無機炭  
分中のアルカリ金属量をまとめて表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

	層状珪酸塩	処理条件					無機炭分中の アルカリ金属量 (重量%)
		原料の 層状珪酸塩	CEO (ミリ当量/100g)	有機チ オン塩	処理温度 (℃)	溶媒	
参考例1	A	ME-100	80	MDBP	80	水	1.1
参考例2	B	ME-100	80	MDEPP	160	水	0.9
参考例3	C	SWF	100	MDBP	80	水	0.3
参考例4	D	SWF	100	MDEPP	80	水	0.4
参考例5	E	Li-TN(HQ)	112	MDBP	160	水	1.6
参考例6	F	Kunipia F	115	MDBP	80	水	0.1
参考例7	G	ME-100	80	DMDO	80	水	0.8
参考例8	H	ME-100	80	MTQ	160	水	0.8
参考例9	I	SWF	100	DMDO	80	水	0.2
参考例10	J	SWF	100	MTQ	80	水	0.1
参考例11	K	ME-100	80	MDBP	25	水	2.3
参考例12	L	ME-100	80	DMDO	25	水	2.2

ME-100: 合成フッ素雲母(コープケミカル社製)  
SWF: 合成ス멕タイト(コープケミカル社製)  
Li-TN(HQ): 合成リチウムテニオライト(トビー工業社製)  
Kunipia F: 山形産精製モンモリロナイト(クニミネ工業社製)  
MDBP: メチルジメチルビス(PEG)アンモニウム塩化物  
MDEPP: メチルジエチル(PPG)アンモニウム塩化物  
DMDO: ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩化物  
MTQ: メチルトリオクタデシルアンモニウム塩化物

#### 【 0 0 3 9 】 実施例 1

ジメチルテレフタル酸 (DMT) 1.94kg とエチレングリ  
コール (EG) 0.93kg と低アルカリ層状珪酸塩 A 35g と  
をエステル製造用 5 リットルのオートクレーブ中で混合  
し、エステル交換触媒として 0.15g の酢酸亜鉛を添加  
し、空素雰囲気下 200 ～ 280 ℃ でエステル交換反応を行  
った。反応開始から 3 時間後、メタノールの発生が終了  
した後、0.58g の三酸化アンチモンを添加した。引き続  
いて温度 280℃ に保ち、毎分 19mmHg の速度で反応内を  
0.1mmHg まで 40 分かけて徐々に減圧した。系内の温度、  
減圧度をそのまま維持して 0.1mmHg 到達から 3 時間後に  
減圧から常圧に戻し、内容物をストランド状に払い出  
し、冷却、固化後、切断してポリエステル複合材料の樹  
脂ベレットを得た。乾燥したベレットを射出成形機に供  
給し、シリンダー温度 285℃、金型温度 90℃ で射出成形  
を行い、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行っ  
た。

#### 【 0 0 4 0 】 実施例 2 ～ 10

低アルカリ層状珪酸塩の種類と量を変えた他は、実施例  
1 と同様にしてポリエステル複合材料の樹脂ベレットを  
得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行った。

#### 【 0 0 4 1 】 実施例 11

テレフタル酸 (TPA) 1.66kg と EG 0.93kg と低アルカ  
リ層状珪酸塩 A 53g とをエステル製造用 5 リットルのオ  
ートクレーブ中で混合し、空素雰囲気下、常圧で昇温し  
た。温度 260℃ に到達した時点で制圧を開始し、7 kg/c

m<sup>2</sup> にて 2 時間保った。次に留出ラインを開けて蒸気の水  
を完全に除去しながら、内圧を常圧まで低下させ温度を  
280℃ に上昇させた。その後、0.58g の三酸化アンチモ  
ンを添加し、毎分 19mmHg の速度で反応内を 0.1mmHg ま  
で 40 分かけて徐々に減圧した。系内の温度、減圧度をそ  
のまま維持して 0.1mmHg 到達から 3 時間後に減圧から常  
圧に戻し、内容物をストランド状に払い出し、冷却、固  
化後、切断してポリエステル複合材料の樹脂ベレットを  
得た。乾燥したベレットを射出成形機に供給し、シリン  
ダー温度 285℃、金型温度 90℃ で射出成形を行い、厚み  
3.2mm の試験片を作成して物性試験を行った。

#### 【 0 0 4 2 】 比較例 1

低アルカリ層状珪酸塩を添加せず、その他は実施例 1 と  
同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂ベレットを  
得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行っ  
た。

#### 【 0 0 4 3 】 比較例 2

低アルカリ層状珪酸塩 A 35g の代わりにタルク (ミクロ  
エース K-1、日本タルク社製) 20g を用いた他は、実施  
例 1 と同様にしてポリエステル複合材料の樹脂ベレット  
を得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行っ  
た。

#### 【 0 0 4 4 】 比較例 3

低アルカリ層状珪酸塩 A 35g の代わりに有機処理を行っ  
ていない合成フッ素雲母 (商品名 ME-100、CEO : 70 ミ  
リ当量/100g、コープケミカル社製) 20g を用いた他



は、実施例 1 と同様にしてポリエステル複合材料の樹脂ベレットを得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行った。

【 0 0 4 5 】 比較例 4

低アルカリ剤状珪酸塩 A 35g の代わりに高アルカリ剤状珪酸塩 K 53g を用いた他は、実施例 1 と同様にしてポリエステル複合材料の樹脂ベレットを得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行った。

【 0 0 4 6 】 比較例 5

低アルカリ剤状珪酸塩 A 35g の代わりに高アルカリ剤状珪酸塩 L 70g を用いた他は、実施例 1 と同様にしてポリエステル複合材料の樹脂ベレットを得、厚み 3.2mm の試験片を作成して物性試験を行った。

【 0 0 4 7 】 実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 5 における結果を表 2 にまとめて示す。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
原料組成																
DMT仕込量(w)	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	—	194	194	194	194	194
TPA仕込量(w)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	194	—	—	—	—	—
ED仕込量(w)	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
無機炭酸塩の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	A	—	タルク	ME-100	K	L
無機炭酸塩の仕込量(w)	53	42	35	42	35	35	75	75	75	75	59	—	—	—	53	70
固形粉体(w)	0.81	0.80	0.82	0.81	0.80	0.82	0.80	0.81	0.82	0.80	0.80	0.80	0.80	0.81	0.82	0.80
無機炭分率(重量%)	1.5	1.0	0.9	0.8	1.2	1.0	2.0	2.3	2.1	2.0	1.5	—	1.1	1.2	1.5	2.0
無機炭分中のアルカリ金属量(重量%)	1.1	0.9	0.3	0.4	1.8	0.1	0.9	0.8	0.2	0.1	1.1	—	低減量	3.2	2.9	2.2
無機炭分中のアルカリ金属量(重量%)	48	68	205	208	206	203	211	210	208	207	205	182	185	202	201	200
無機炭の製造国(人)	204	205	205	208	206	203	211	210	208	207	205	182	185	202	201	200
結晶化温度(°C)	15	18	12	13	15	14	15	14	11	13	14	0.2	0.5	0.7	0.8	0.7
結晶化ピーク幅(mW/°C)	82	64	80	79	80	79	85	86	82	80	82	75	74	75	78	79
曲げ強度(MPa)	3000	3100	2900	2900	3000	2800	3000	3000	3000	3100	3000	2300	2400	2500	2800	2500
75℃引張強度(MPa)	40	41	38	37	40	42	39	43	38	38	41	28	30	35	37	37
熱成形温度(°C)	80	78	75	78	79	79	81	83	78	77	79	70	71	71	75	76
荷重0.45MPa	150	152	148	149	151	149	153	154	150	151	150	141	142	142	143	144

【0049】比較例3～5からわかるように、ポリエステル複合材料の樹脂ペレットの無機炭分中のアルカリ金属量が2重量%を超えている場合には、実施例1～11に較べて諸物性値の上昇は顕著であるとはいえない。また、比較例2のようにタルクを用いた場合には、アルカリ金属量は本発明の範囲内となっているが、その樹脂マトリックス中への分散性は低く、極めて均一に分散され

ているとはいえず、実施例1～11に較べて諸物性値に顕著な改善は見られない。

【0050】

【発明の効果】表1及び表2の結果からわかるように、ポリエステル複合材料の無機炭分中のアルカリ金属量が2重量%以下の場合には、得られるポリエステル複合材料の諸物性が著しく向上し、成形品、フィルム、繊維な

どに成形して、電気・電子部品や自動車部品や機械部品  
や包装フィルムなどに利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 D S C のチャート図である。

【図 1】

